

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16032 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/465 (74) Anwalt: WAGNER, Mario; Dennewertstrasse 27, TZ am Europaplatz, D-52068 Aachen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02673 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1999 (26.08.1999) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZINNEX GMBH [DE/DE]; Am Markt 20, D-52152 Simmerath (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JÜSSEN, Armin [DE/DE]; Am Markt 20, D-52152 Simmerath (DE). JÜSSEN, Marc [DE/DE]; Lindenplatz 19, D-52064 Aachen (DE).

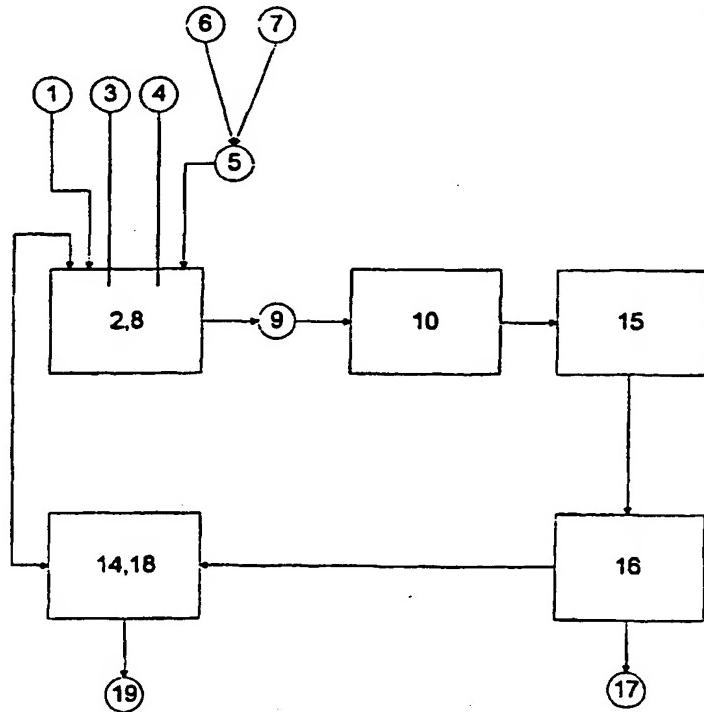
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: METHOD FOR DETOXICATING HARBOUR SILT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTGIFTUNG VON HAFENSCHLICK



(57) Abstract: The invention relates to a method for detoxicating harbour silt, especially harbour silt that is charged with organotin compounds. The basic procedure step is an electroflootation.

(57) Zusammenfassung: Es ist ein Verfahren zur Entgiftung von Hafenschlick, insbesondere von mit Organozinnverbindungen belastetem Hafenschlick offenbart, dessen wesentlicher Verfahrensschritt eine Elektroflotation darstellt.

WO 01/16032 A1

BEST AVAILABLE COPY



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Entgiftung von Hafenschlick

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entgiftung von Hafenschlick, insbesondere von mit Organozinnverbindungen kontaminiertem Hafenschlick.

Unter Hafenschlick sollen dabei verallgemeinernd in Hafenbecken abgelagerte Sedimente, Sedimente entlang von oder nahe an Seewegen, Sedimente an Flussmündungen, in Seen od. dgl., insbesondere Baggergut mit schädlichen Verunreinigungen, verstanden werden.

- 10 In der Folge wird die Erfindung anhand des besonders drängenden Problemfeldes von mit Organozinnverbindungen kontaminiertem Hafenschlick beispielhaft erläutert.

Unter der Bezeichnung Organozinnverbindungen wird eine Vielzahl von Substanzen verstanden, die mindestens eine Zinn-Kohlenstoffbindung enthalten, wie z. B. das Tributylzinn TBT, das verschiedene Verbindungen, wie z.B. Bis(tributylzinn)oxid einschließt und eigentlich nur

- 15 das Tributylzinn(IV)-Kation bezeichnet. TBT besteht aus drei n-Butyl-Ketten und einem Zinnatom und ist einfach positiv geladen. Die chemische Formel des TBT lautet $(C_4H_9)_3Sn$.

$(C_4H_9)_xSn$ mit $x = 1, \dots, 4$ den Butylformen Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn

Freie TBT-Ionen existieren in keinem bedeutenden Maß in Lösung, aber TBT existiert in gelöster Form meist abhängig von der gelösten CO_2 -Konzentration, dem pH-Wert und dem Salz-

- 20 gehalt des Wassers als Bis(tributylzinn)oxid, als Chlorid oder Carbonat.

Anzahl und Verhältnis der am Zinn gebundenen organischen Substituenten R und anorganischen Gruppen X haben einen entscheidenden Einfluß auf die Ausprägung biologischer Wirkungen und die relevanten physiko-chemischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang bedingen die organischen Reste (R-Gruppen) ganz allgemein die bioziden Eigenschaften.

- 25 TBT wird weltweit verwendet in sogenannten Antifoulingfarben. Die Tributylzinnkationen als giftige Komponente in diesen Farben wirken sehr effektiv gegen das Fouling, d.h. den Bewuchs von Oberflächen mit Organismen. Ein Hauptanwendungsgebiet sind Schiffsrümpfe, deren Bewuchs zu einem erhöhtem Treibstoffverbrauch führt und daher verhindert werden soll. Auch Fischernetze und Reusen sowie Uferanlagen und Docks wurden / werden mit diesen

hochgiftigen Farben bestrichen. Nahezu alle Flüsse und Häfen sind daher mit TBT kontaminiert.

Aus diesem Grunde sind bereits erste gesetzgeberische Maßnahmen gegen die Verwendung von Organozinnverbindungen ergriffen worden. Trotz einzelner genereller Verbote (z.B.

5 Schweiz, Neuseeland) ist in den meisten Ländern der Gebrauch von TBT in Antifoulinganstrichen für Schiffe >25 Meter Schiffslänge nach wie vor zulässig, so daß TBT auch weiterhin in den Hafenschlick eingebracht werden wird.

Das Schicksal der Organozinnverbindungen in der Wassersäule ist abhängig von einer Reihe biogeochemischer Prozesse. Der hauptsächliche abiotische Abbaumechanismus beruht auf

10 Verflüchtigung, Photolyse und Adsorption an Schwebstoffe mit nachfolgender Sedimentation. Aufgrund der Affinität zu den Schwebstoffen wird Tetrabutylzinn nahezu ausschließlich und Tri- und Monobutylzinn überwiegend an Schwebstoffe gebunden transportiert, während für Dibutylzinn der Transport in der gelösten Phase nicht zu vernachlässigen ist.

Da die Hafensohlen von Zeit zu Zeit zur Erhaltung des Schiffsverkehrs von sedimentierten 15 Stoffen befreit werden müssen und da TBT sich überwiegend in den Sedimenten anreichert, ergibt sich das Problem der Entsorgung von stark kontaminiertem Baggergut in nicht abschätzbaren Mengen.

Behandlungen wie bei herkömmlichem, unbelastetem Hafenbaggergut wie Umlagern, Eggen, Verklappen, Verspülen od. dgl. scheiden angesichts der Ökotoxizität aus. Einen Ausweg bietet 20 lediglich die Deponierung auf Sondermülldeponien an Land, die aber mit erheblichen Kosten verbunden ist. Außerdem kann die Deponierung nur als Zwischenlösung angesehen werden, da die Organozinnverbindungen bei der Deponierung nicht zerstört werden und beispielsweise über das Sickerwasser in das Grundwasser gelangen können.

Zur dauerhaften Lösung der genannten Probleme müssen daher Dekontaminierungsverfahren 25 entwickelt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein sicheres, schnelles und preiswertes Verfahren zur Entgiftung von Hafenschlick, insbesondere von mit Organozinnverbindungen belastetem Hafenschlick, zu schaffen.

Diese Aufgabe wird in überraschend einfacher und effektiver Weise mit einem Verfahren ge-30 löst, dessen Kernpunkt die Anwendung eines Elektroflotationsprozesses auf den Hafenschlick ist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

- Die Elektroflotation stellt ein Alternativverfahren zu konventionellen Fällungs- und Behandlungsverfahren in der Abwasseraufbereitung dar und wird mit Strom betrieben. Es basiert auf einer Kombination aus elektrolytischen, chemischen, und physikalischen Vorgängen, bei dem
- 5 Flachmaterial aus Eisen oder Aluminium als Anode / Kathode eingesetzt wird. Durch die bei der Elektroflotation auftretenden Oxidationsvorgänge in der Reaktionszelle wird das giftige TBT gespalten und in ungiftige organische Verbindungen überführt. Zudem werden Schwermetalle und andere für den CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf = Kenngröße für den Ver-
- 10 schmutzungsgrad von Gewässern) und BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf = eine die Qualität eines Gewässers kennzeichnende Größe) relevanten Stoffe oxidiert. Der Hafenschlick wird auf kostengünstige, einfache Weise entgiftet, ist danach verklappungsfähig oder kann wie normaler unbelasteter Mutterboden verwendet werden. Das Verfahren sorgt für eine kostengünstige Reduzierung der Hafenschlickmengen. Eine Entsorgung über Sondermülldeponien ist nicht mehr notwendig.
- 15 Das Verfahren arbeitet ohne Zugabe von Flockungs- und Flockungshilfsmitteln, somit wird die Schlammfracht nicht erhöht, was zu einer Kostenreduzierung der Entsorgung führt.
- Als Verbrauchsmaterialien werden ausschließlich Stahl- bzw. Aluminiumplatten benötigt, deren Verbrauch sich ebenso wie der Energieverbrauch nach der Belastung des aufzubereitenden Hafenschlicks und der Anschlußpolarität des Metalls richtet. Im Mittel kann davon ausgegangen werden, daß pro m³ Abwasser ca. 10-20 g Aluminium und 7-15 g Eisen verbraucht werden. Der Energiebedarf liegt im Rahmen von 5-50 kWh pro m³ Hafenschlick.
- 20

Innovative Vorteile des Verfahrens sind:

- keine Kosten durch Flockungs-, Flockungshilfsmittel oder andere Chemikalien, die verbraucht werden, verderben können oder speziellen Lagerraum benötigen;
- 25 - geringe Personalkosten, da eine Bedienung wegen geringer Unfallgefahr durch angelehrtes Hilfspersonal möglich ist;
- geringer Betriebsflächenbedarf (z. B. für eine Anlage mit einem Durchsatz von 200 l/h, ohne Filtereinheit ca. 1,5 m · 1,5 m);
- flexibler Kapazitätsbereich, nachträgliche Kapazitätserhöhung jederzeit möglich;
- 30 - minimale Stillstandszeiten bei Wartungsarbeiten;

- Umwandlung / Abbau der Schadstoffe in nicht reaktive Formen;
 - erhebliche Einsparung von Entsorgungskosten;
 - geringer Stromverbrauch;
 - Automatisierung
- 5 Das Verfahren wird nachstehend anhand einer bevorzugten Ausführungsform unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungsfiguren näher erläutert, die folgendes zeigen:

Figur 1 zeigt ein Prinzipfließbild einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

Figur 2 zeigt schematisch die Vorgänge in dem Elektroflotations-Reaktor.

10 Vorbehandlung:

Der anfallende Hafenschlick 1 wird in einem Vorlagebehälter 2 gesammelt. Hierdurch werden starke Schwankungen der Zusammensetzung vermieden.

In diesem Behälter 2 erfolgt eine Leitfähigkeitsmessung 3, um eine optimale Reaktion und Energieausnutzung zu erreichen. Der Salzgehalt hat entscheidende Auswirkung auf die Leitfähigkeit von Wasser. Dabei dienen die Ionen der Salze als Ladungsträger. Bei zu niedriger Leitfähigkeit der Lösung kann diese mit Kochsalz (NaCl) aufgesalzen werden. Da Hafenschlick jedoch eine hohe Leitfähigkeit besitzt, ist eine Aufsalzung i.d.R. nicht notwendig.

Um eine einwandfreie Aufbereitung, Reduzierung der vorhandenen Belastungsstoffe sowie die Einleitfähigkeit des Abwassers zu erhalten, muß weiter eine pH-Wert-Messung 4 und gegebenenfalls eine pH-Wert-Korrektur durchgeführt werden. Hierzu werden mittels einer Dosierpumpeneinheit 5 in Abhängigkeit von dem im Vorlagebehälter 2 gemessenen Wert eine geeignete Säure 6 bzw. Lauge 7 eingeführt. Eine bereits bestehende Neutralisationseinrichtung kann in das System eingebunden werden. Durch eine SPS (speicherprogrammierbare Steuerung) wird der Prozeßablauf so eingestellt, daß bei erreichten pH-Werten das Abwasser dem Reaktor zur Aufbereitung zugeführt wird.

25 Aufbereitung:

Das im Vorlagebehälter 2 vorbehandelte Rohwasser 8 wird durch eine mengenregelbare Pumpe 9 in den Elektroflotations-Reaktor 10 geleitet. Die Pumpe 9 ist so geschaltet, daß sie in Abhängigkeit von der Reaktorfunktion, dem Füllstand im Vorlagebehälter 2 und dem festgestellten pH-Wert 4 fördert. Für alle Reaktor- und Vorlagebehälterfunktionen sind Alarmmeldungen

vorhanden, die die Anlage bei Bedarf sofort abstellen. Alle variablen Schaltbefehle werden durch die freie speicherprogrammierbare Steuerung realisiert.

Reaktorfunktion:

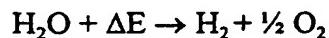
Im Reaktor 10 werden Eisen- und Aluminiumanoden 11 eingesetzt, die bei Stromzufuhr durch 5 Oxidbildung die Belastungsstoffe ausflocken. Das Elektrodenmaterial der zwei Metallplatten ist jedoch nur für die Anodenseite (+ Pol) 11 von Bedeutung. Die Kathodenseite (- Pol) 12 kann aus einen beliebigen leitenden Material gefertigt sein, z.B. aus Edelstahl. Zur Elektrolyse wird ein Gleichstrom angelegt, dessen Stromstärke abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung, dem Abstand der Elektroden 11 und der Belastung der Lösung mit Schadstoffen 10 ist. Da der Elektrodenabstand gleich bleibt und auf die anderen Größen kein Einfluß genommen werden kann, wird die Spannung verändert, um eine gleichbleibende Reinigungswirkung zu erreichen.

Elektrokristallisation / Metallauflösung:

Findet bei einem elektrochemischen Vorgang der Auf- oder Abbau einer metallischen Oberfläche statt, so spricht man von einer Elektrokristallisation. Im Fall der Elektroflotation wird bewußt mit einer Metallauflösung gearbeitet. Die Aluminium- bzw. Eisenanoden dienen dabei als Opferanoden, daß heißt sie sind Verbrauchsmaterialien, die durch die Elektrolyse abgebaut werden. Der Verbrauch liegt bei ca. 10 -20 g Al bzw. bei 7 - 15 g Fe pro m³ Abwasser. Aluminium und Eisen gelangen als Kationen in die Lösung.

20 Wasserspaltung und Oxidation:

Durch die elektrolytische Wirkung zwischen Anode und Kathode im Reaktor entstehen durch Dissoziation des Wassers Feinst-Gasbläschen:



Der freiwerdende Sauerstoff ist sehr aggressiv und oxidiert die im Abwasser befindlichen Be- 25 lastungsstoffe, hier vor allem die Schwermetalle, äußerst intensiv. Der freiwerdende Wasser- stoff wirkt reduzierend. Beispielhafte Reaktionen sind:



Kupfer	Cu^{2+}	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CuO}$
Nickel	Ni^{2+}	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{NiO}$
Quecksilber	Hg^{2+}	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HgO}$
Zink	Zn^{2+}	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	$\rightarrow \text{ZnO}$

5 Neben diesen einfachen Redoxreaktionen bilden sich Komplexverbindungen der unterschiedlichen Metalle.

Außerdem wird das Material der in die Lösung eintauchenden Anode oxidiert.

Bei Verwendung von Aluminiumanoden reagiert das Aluminium zu dem sehr oberflächenreichen Aluminiumoxid (Al_2O_3), welches großvolumige Flocken mit gutem Adsorptionsvermögen bildet und die Schwermetalle bindet.

Bei Verwendung von Eisenanoden protolysiert das Eisen in der wäßrigen Lösung über mehrere Zwischenschritte zu wasserhaltigen Eisenhydroxid [Fe(OH)_n] und zu Eisen (III)-oxid (Fe_2O_3). Diese komplexen Kationen kondensieren schließlich zu viel größeren Komplexionen, die etwa die Zusammensetzung FeO(OH)_n und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ haben. Die Komplexionen können Schmutzstoffe adsorptiv aufnehmen und sie dadurch in absetzbare Flocken umwandeln.

Bei der Entladung der Eisen-Ionen durch Hydrolyse verlieren die positiven Metallhydroxidteilchen ihre Wasserlöslichkeit. Die positiven Eisenhydroxide und Eisenoxide lagern sich durch Adsorption an Partikel und Kolloide an, wodurch deren negative Ladung verringert, aufgehoben oder sogar in positive Richtung umgepolzt wird.

20 Strom und Erwärmung der Oxidationszelle:

Der Strom hat eine besondere Auswirkung auf den chemischen Oxidationsprozeß zwischen den Elektroden. Der Ladungsaustausch zwischen den Elektroden erfolgt durch die in der Lösung vorhandenen Elektrolyten. Dabei tauschen die Ionen an der Grenzfläche der Elektroden Elektronen aus, was den Stromtransport von Kathode zu Anode bewirkt.

25 Aus den elektrischen Gleichungen ist ferner bekannt, daß der Widerstand eines Leiters zu seiner eigenen Aufheizung führt. Auch die chemischen Reaktionen können bei einem exothermen Verlauf zur Aufheizung des Hafenschlicks führen. Je höher der Widerstand, desto höher ist bei gleicher Stromstärke die Wärmeentwicklung. Je höher die Leitfähigkeit, also je geringer der Widerstand, desto stärker wandern die Elektronen und desto heftiger laufen die chemischen

30 Umsetzungen ab. Dies bedeutet: Die besten Ergebnisse werden bei hoher Leitfähigkeit und

hohen Strömen, jedoch geringer Spannung erzielt. Bei steigender Stromstärke steigen die Leitfähigkeit und die Temperatur. Dies kann soweit gehen, daß das Wasser anfängt zu kochen und verdampft, bevor es aus der Oxidationszelle austritt. Daher sollte ein Temperaturwächter in die Anlage integriert sein, der ein Überschreiten von 60°C verhindert.

5 Elektroflotation

Die gebildeten Flocken wirken im Elektroflotations-System bei der Fällung in gleicher Weise wie beim chemischen Fällungsverfahren. Der entstehende Wasserstoff bildet sehr feinperlige Gasbläschen, die ein Absinken der oxidierten, gebundenen Metalle verhindern und die Flocken an die Wasseroberfläche treiben.

- 10 Der Reaktor besteht aus einem Rechteckrohr in einem Behälter. Oberhalb des Rohres entsteht ein reifendes Schaumbett 13, darunter befindet sich Klarwasser. Da beispielsweise das Zinkoxid eine sehr kleine Flocke bildet, darf der Reifevorgang nicht zu lange dauern, da sonst ein Absinken der Flocke möglich ist. Der schwermetalloxidhaltige Schaum fließt über einen Schaumabfluß 20 kontinuierlich in ein nachgeschaltetes Flockbecken bzw. wird beim Char-
15 genverfahren abgepumpt. Das Klarwasser 14 ist frei von Belastungsstoffen und kann nach einer Qualitätskontrolle 18 ohne jegliche weitere Behandlung oder Aufbereitung dem öffentlichen Kanalnetz oder weiteren Prozessen 19 als Brauchwasser zugeführt werden. Sollte die Qualität, z. B. wegen sehr stark verseuchten Hafenschlicks nicht ausreichend sein, kann das Wasser 14 auch wieder in den Vorlagebehälter 2 rezirkuliert werden. Das Reaktorbecken ist
20 mit einem Schrägboden zum Absatz von Grobschmutzteilen ausgestattet. Die Pumpenansaugleitung ist zudem mit einem Siebeinsatz gesichert. Von dem Flockbecken (Pufferbehälter) 15 aus wird das behandelte Abwasser in die Filtrationsstufe 16 gepumpt.

Filtrationsstufe

- 25 Die Filtration des geflockten Abwassers erfolgt in der Regel in Kammerfilterpressen 16, bei kleineren Anlagen kann jedoch auch eine Filtertonne eingesetzt werden. Hier erfolgt eine Trennung Wasser / Filtrat. In der Regel weist der Filterkuchen einen Wasseranteil von 60 % bis zu 40 % im Minimalfall auf. Er besitzt jedoch im Vergleich zu einem Filtrat nach einer konventionellen Abwasseraufbereitung ein wesentlich geringeres Gewichtsvolumen. Dieses ist bei herkömmlichen Verfahren um das 1,5- bis 2-fache höher und damit teurer. Damit nach
30 Inbetriebnahme der Filterpresse z.B. nach einer Entleerung das getrübte Abwasser nicht in die Kanalisation gelangt, wird dieses mittels Tauchpumpe einer nochmaligen Filtration zugeführt, bis schließlich keine Trübung mehr vorhanden ist.

Die im Hafenschlick ursprünglich enthaltenen Schwermetalle sowie das giftige TBT sind oxidiert bzw. abgebaut und nicht mehr umweltrelevant. Eine Auswaschung in den Boden oder eine Weiterreaktion ist nicht mehr möglich. Demzufolge ist das entstandene Filtrat 17 leicht zu entsorgen und kann verklappt werden.

- 5 Das Filtrat ist zudem hausmülldeponiefähig und demzufolge kostengünstig zu entsorgen. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Entsorgung auf einer Sondermülldeponie z. B. 400-800 DM/m³ kostet, während die Entsorgung auf einer Hausmülldeponie mit einem Preis von z. B. 84 DM/m³ entscheidend günstiger ist. Das Verfahren trägt damit durch Verminderung der Schädlichkeit des Hafenschlicks dem abfallrechtlichen Vermeidungsgebot (vgl. § 4 Abs. 1, Nr 1
- 10 KrW-/AbfG) Rechnung.

Sicherheitseinrichtungen

In der Elektroflotations-Anlage sind folgende Sicherheitseinrichtungen vorhanden:

- Rohwasser-pH-Messung und Korrektur;
- Reaktorüberwachung über Ampereregelung;
- 15 - Temperaturüberwachung im Reaktor, sowie in der Stromumformereinheit;
- Überwachung der Pumpenfunktion über Niveaumelder;
- Sicherheitsfiltration mit Filterpresse oder Filtersackeinheit, sowie Trübungsmessung;
- pH-Endmessung und Alarmgebung;
- Kontrollfunktion über freiprogrammierbare Steuerung;

20 Schlußbemerkung

Das beschriebene erfindungsgemäße Verfahren ist in vielfältigen Anlagengrößen und –varianten umsetzbar. Der Fachmann der Aufbereitungs- und Verfahrenstechnik wird dabei die jeweils geeigneten Anlagenkomponenten wie Reaktoren, Elektroden, Pumpen, Steuerungseinheiten etc. sowie Abmessungen, Baustoffe etc. aus den am Markt verfügbaren auswählen.

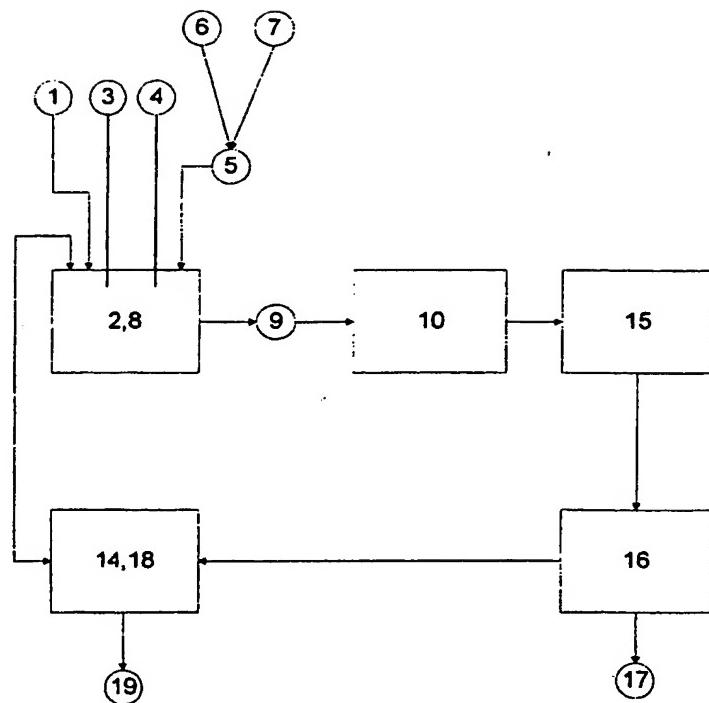
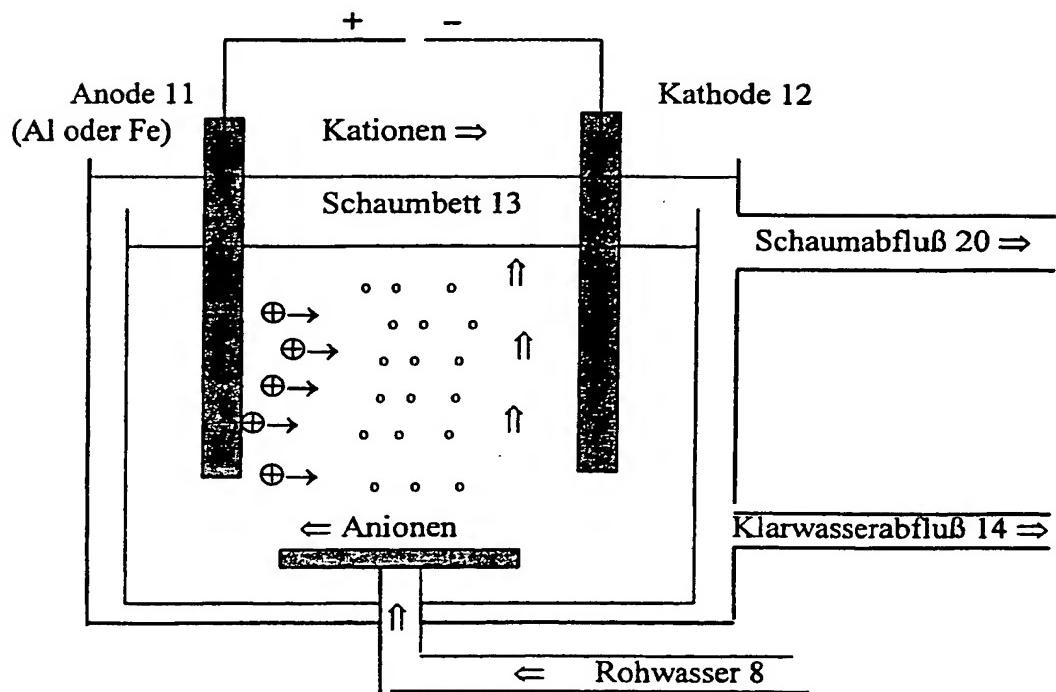
- 25 Als besonders vorteilhaft erscheint eine Variante, bei der die gesamte Verfahrenstechnik an Bord eines Hafen-Baggerschiffes angeordnet ist. Durch die an Bord erfolgende Aufbereitung wird sauberes Wasser abgetrennt, sofort wieder dem Hafenbecken zugeführt und lediglich die vergleichsweise geringe Menge entgiftetes Festprodukt an Land verbracht, wo es weiterer geeigneter Verwendung zugeführt wird.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

- 5 1. Verfahren zur Entgiftung von Hafenschlick, insbesondere von mit Organozinnverbindungen belastetem Hafenschlick, dadurch gekennzeichnet, daß der Hafenschlick einer Elektroflotation unterzogen wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - Durchführung einer Hafenschlickvorbehandlung;
 - Durchführen der Elektroflotation;
 - Trennen der sich bei der Elektroflotation bildenden festen Phase von der flüssigen Phase;
 - Durchführen einer Qualitätskontrolle der flüssigen Phase und gegebenenfalls erneute Einleitung der flüssigen Phase in den Vorbehandlungsschritt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hafenschlickvorbehandlung mindestens einen der nachfolgenden Verfahrensschritte umfaßt:
 - Einbringen des Hafenschlicks in einen Vorlagebehälter;
 - Durchführung einer pH-Wert-Messung in dem Vorlagebehälter;
 - durch Zuführung von Säure bzw. Lauge Durchführung einer pH-Wert-Korrektur in Abhängigkeit von dem im Vorlagebehälter gemessenen pH-Wert;
 - 20 – Durchführung einer Leitfähigkeitsmessung in dem Vorlagebehälter;
 - in Abhängigkeit von dem im Vorlagebehälter gemessenen Leitfähigkeitswert Einstellen einer für die Elektroflotation ausreichend hohen Leitfähigkeit durch Aufsalzen.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennen der festen Phase von der flüssigen Phase durch Sedimentation erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennen der festen Phase von der flüssigen Phase durch Filtration in einer Kammerfilterpresse od. dgl. erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
 - der Hafenschlick vor der Bearbeitung mittels eines Baggerschiffes dem Hafenboden entnommen und an Bord des Schiffes bearbeitet wird;
 - die saubere flüssige Phase wieder in das Hafenbecken geleitet; und
 - die feste Phase nach weitgehender Entwässerung zur weiteren Bearbeitung an Land verbracht wird.

1/1

Figur 1Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/DE 99/02673

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 14 261 A (BURMESTER TOMAS ;HABERLAH GERHARD K (DE)) 26 October 1995 (1995-10-26)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/02673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04193400 A	13-07-1992	NONE	
DE 3641365 A	25-08-1988	NONE	
EP 0686603 A	13-12-1995	NONE	
DE 4414261 A	26-10-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern alle Albenzeichen
PCT/DE 99/02673

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/465

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 518 (C-0999), 26. Oktober 1992 (1992-10-26) & JP 04 193400 A (PENTA OCEAN CONSTR CO LTD), 13. Juli 1992 (1992-07-13)	1
A	Zusammenfassung	2-6
A	DE 36 41 365 A (GISELHER KLOSE GMBH INGENIEURB) 25. August 1988 (1988-08-25) Spalte 1, Zeile 3 -Spalte 1, Zeile 66; Abbildung 2	1-6
A	EP 0 686 603 A (MILJOEVERN UMWELT TECHNIK GMBH) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 3, Zeile 9; Abbildung 1	1-6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Mai 2000

12/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Assogna, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. dieses Aktenzeichen
PCT/DE 99/02673

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 14 261 A (BURMESTER TOMAS ; HABERLAH GERHARD K (DE)) 26. Oktober 1995 (1995-10-26)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen
PCT/DE 99/02673

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 04193400 A	13-07-1992	KEINE	
DE 3641365 A	25-08-1988	KEINE	
EP 0686603 A	13-12-1995	KEINE	
DE 4414261 A	26-10-1995	KEINE	

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox